

KA TA-184
7/31/03
KATSUTA et.al.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-512772

(43) 公表日 平成11年(1999)11月2日

(51) Int.Cl. ^a	識別記号	F I
C 0 8 G 18/80		C 0 8 G 18/80
C 0 7 D 231/12		C 0 7 D 231/12 Z
231/16		231/16
C 0 9 D 5/44		C 0 9 D 5/44 Z
175/04		175/04
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 26 頁)		

(21) 出願番号 特願平9-514080
 (86) (22) 出願日 平成8年(1996)10月4日
 (85) 翻訳文提出日 平成10年(1998)4月6日
 (86) 国際出願番号 PCT/GB96/02440
 (87) 国際公開番号 WO97/12924
 (87) 国際公開日 平成9年(1997)4月10日
 (31) 優先権主張番号 9520317.0
 (32) 優先日 1995年10月5日
 (33) 優先権主張国 イギリス (GB)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AU, BR, CA, CZ, HU, JP, KR, PL, RU, UA, US

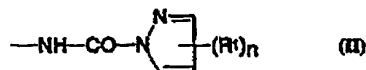
(71) 出願人 バクセンデン ケミカルズ リミテッド
 英国 ランカシャー ビービー5 2エス
 エル, ニア アクリントン, バクセンデ
 ン, バラゴン ワークス (番地なし)
 (72) 発明者 リマー, イアン, ケビン
 英国 ランカシャー ビービー5 2エス
 エル, ニア アクリントン, バクセンデ
 ン, バラゴン ワークス バクセンデン
 ケミカルズ リミテッド
 (74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水分散性ブロックトイソシアネート

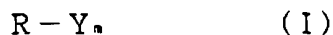
(57) 【要約】

式(I)R-Y。〔式中、Rは、脂肪族基、環式脂肪族基、複素環式基または芳香族基を含み、かつ少なくとも3個連続したエチレンオキサイド基または少なくとも1個のポリヒドロキシカルボン酸残基を含むm個の基であり、各基Yは、同一でも異なってもよく、以下の式(II)〔式中R¹は、nが1を超える場合には同一であっても異なってもよく、かつ各R¹は、アルキル、アルケニル、アラルキル、N-置換カルバミル、フェニル、NO₂、ハロゲンまたは基-C(=O)-O-R² (式中R²は水素またはアルキル基である)〕の基であり、nは0、1、2または3であり、かつmは2以上の整数である〕の水分散性ブロックトポリイソシアネート。



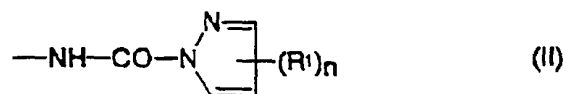
【特許請求の範囲】

1. 以下の式(I)



〔式中、Rは、脂肪族基、環式脂肪族基、複素環式基または芳香族基を含み、かつ少なくとも3個連続したエチレンオキサイド基または少なくとも1個のポリヒドロキシカルボン酸残基を含むm個の基であり、

各基Yは、同一でも異なってもよく、以下の式(II)

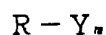


(式中R¹は、nが1を超える場合には同一であっても異なってもよく、かつ各R¹は、アルキル、アルケニル、アラルキル、N-置換カルバミル、フェニル、NO₂、ハロゲンまたは基 -C(O)-O-R² (式中R²は水素またはアルキル基である))の基であり、

nは0、1、2または3であり、かつ

mは2以上の整数である〕の水分散性ブロックポリイソシアネート。

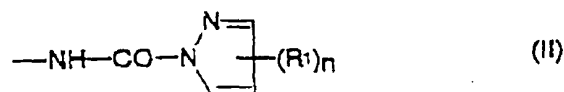
2. 各々が以下の式



〔式中、Rは、同一であっても異なってもよく、各々が脂肪族基、環式脂肪族基、複素環式基または芳香族基を含むm個の基であ

り、ただし、5～100当量%の基Rは少なくとも3個連続したエチレンオキサイド基または少なくとも1個のポリヒドロキシカルボン酸残基を含み、

各基Yは、同一でも異なってもよく、以下の式(II)



(式中、R¹は、nが1を超える場合には同一であっても異なってもよく、

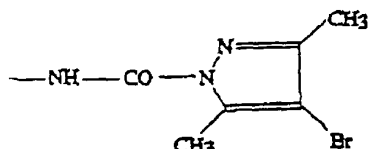
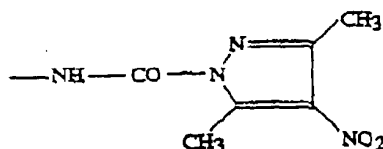
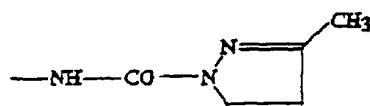
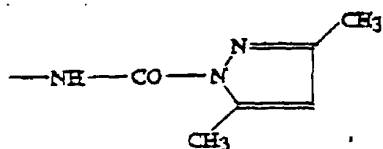
かつ各R¹は、アルキル、アルケニル、アラルキル、N-置換カルバミル、フェ

ニル、 NO_2 、ハロゲンまたは基 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{R}^2$ (式中 R^2 は水素またはアルキル基である)) の基であり、

n は 0、1、2 または 3 であり、かつ

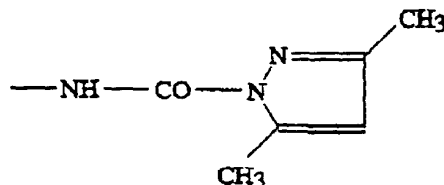
m は 2 以上の整数である) の基である] の水分散性ブロックポリイソシアネートの水分散性混合物。

3. 少なくとも 1 個の Y が、



である請求項 1 または 2 記載のブロックポリイソシアネート。

4. 少なくとも 1 個の Y が、



である請求項 3 記載のブロックポリイソシアネート。

5. m が 2 ~ 6 である、上記請求項のいずれかに記載のブロックポリイソシアネート。

6. (a) 以下の式 (III)



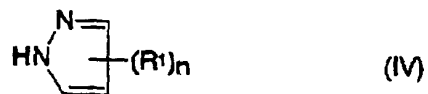
(式中、 R^* は、脂肪族基、環式脂肪族基、複素環式基または芳香族基を含む q 価の基であり、かつ

q は 3 以上の整数である) のポリイソシアネートを、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p-$ (式中 p は 3 以上) である親水性基を有する活性水素含有化合物、またはポリヒドロキシカ

ルボン酸基或いはその誘導体と接触させて、式 $R(NCO)_m$ (式中Rは脂肪族基、環式脂肪族基、複素環式基または芳香族基を含み、かつ少なくとも3個連続したエチレンオキサイド基または少なくとも1個のポリヒドロキシカルボン酸残基を含むm個の基である) の水分散性ポリイソシアネートを形

成し、次いで

(B)以下の式(IV)



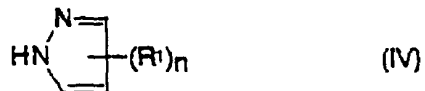
〔式中 R^1 は、 n が1を超える場合には同一であっても異なってもよく、かつ各 R^1 は、アルキル、アルケニル、アラルキル、 N -置換カルバミル、フェニル、 NO_2 、ハロゲンまたは基 $-C(O)-O-R^2$ (式中 R^2 は水素またはアルキル基である)〕の基であり、 n は0、1、2または3であり、かつ m は2以上の整数である〕のピラゾールで、工程(a)で製造した水分散性ポリイソシアネートを封止することによって得られうる水分散性物質。

7. 以下の式



(式中Rは脂肪族基、環式脂肪族基、複素環式基または芳香族基を含み、かつ少なくとも3個連続したエチレンオキサイド基または少なくとも1個のポリヒドロキシカルボン酸残基を含み、 m は2以上の整数である) のポリイソシアネートを

以下の式(IV)



〔式中 R^1 は、 n が1を超える場合には同一であっても異なってもよく、

かつ各 R^1 は、アルキル、アルケニル、アラルキル、 N -置換カルバミル、フェニル、 NO_2 、ハロゲンまたは基 $-C(O)-O-R^2$ (式中 R^2 は水素またはアルキル基である) の基であり、 n は0、1、2または3であり、かつ m は2以上の整数である] のピラゾールと接触させることを含む、上記請求項のいずれかに記載の水分散性ブロックポリイソシアネートの製造方法。

8. 以下の式(III)



(式中、 R^a は、脂肪族基、環式脂肪族基、複素環式基または芳香族基を含む q 価の基であり、かつ

q は3以上の整数である) のポリイソシアネートを、 $-(CH_2CH_2O)_p-$ (式中 p は3以上) である親水性基を有する活性水素含有化合物、またはポリヒドロキシカルボン酸基或いはその誘導体と接触させて、式 $R(NCO)_q$ の水分散性ポリイソシアネートを形成する開始工程を含む請求項7記載の方法。

9. 少なくとも一種の請求項1～6の何れかに記載のブロックポリイソシアネートの水性分散液。

10. 請求項9記載の分散液と、活性水素を含む化合物とを含むコ

ーティング組成物。

11. ペイントである請求項10記載のコーティング組成物。

12. 顔料と顔料キャリアーとを含み、顔料キャリアーが活性水素を含む化合物である請求項10または11記載のコーティング組成物。

13. 活性水素含有基当り、0.5～2個のブロックポリイソシアネート基を含む、請求項10、11および12の何れかに記載の組成物。

14. 基板に請求項10～13の何れかに記載の組成物を塗布し、次いで付着した組成物を加熱してコーティングを架橋させることを含む、基板の被覆方法。

15. 被覆された基板を加熱する工程をさらに含む請求項14記載の方法。

16. 組成物が電着によって塗布される請求項14または15記載の方法。

【発明の詳細な説明】

水分散性ブロックトイソシアネート

本発明は、水分散性ブロックトイソシアネート、その製造方法、水性貯蔵安定型材料、およびこれを含むコーティングに関する。

ブロックトポリイソシアネートは、活性水素含有化合物、例えばアミンおよびアルコールなどをも含むコーティング、たとえばペイントなどで一般的に用いられる。これらコーティングは、被覆すべき物品上に付着され、次に加熱（しばしば焼付と称される）によって硬化される。焼付の間、ブロックトポリイソシアネートは解離し、イソシアネート基が活性水素含有化合物との反応に利用可能となる。これが、コーティングの架橋および硬化という結果を導く。

ブロックトポリイソシアネートコーティング組成物は、理想的には、二つの特徴：(A)被覆品が分解する温度まで加熱せずに硬化させるのに十分な低解離温度および (B) 有機溶媒の使用を最低限に止め得るかまたは省くことができるような水分散性を有している。しかしながら、一般的には、低解離温度を有するブロックトポリイソシアネートは、高反応性であり、したがって本来水中で不安定であるため、2つの特徴は両立しない。

水分散性を向上させるための種々の手段が開示されてきた。

US 4,522,851 は、陰イオン性基などの親水性基をポリイソシアネ

ート成分に化学的に組み込んでブロックトポリイソシアネートを水分散性とした水分散性ブロックトポリイソシアネートを開示している。US-A-4,507,427 は、ポリイソシアネートの溶解性または分散性を保証するのに十分な塩基の存在下、ブロックトポリイソシアネートと水とを混合することによって製造される水性ブロックトポリイソシアネート溶液または分散液を開示している。US 4,098,933 は、封止（ブロッキング）基がカルボン酸塩ユニットまたはポリエチレンオキドユニットなどの親水性基を含む水分散性ブロックトポリイソシアネートを開示している。

従来のブロックトポリイソシアネートの殆どは、ほぼ160℃の温度で解離する。EP-A-0159117 は、これより有意に低い温度で解離するピラゾールブロック

トポリイソシアネートを開示している。ピラゾールブロックトポリイソシアネートは、従来のブロックトポリイソシアネートよりも反応性であるため、本来不安定である。

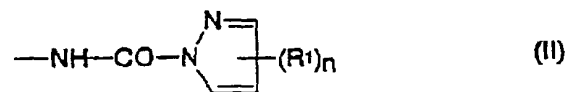
本発明者は、あるピラゾールブロックトポリイソシアネートが、高い反応性にもかかわらず、水分散コーティング組成物に使用でき、かつこの組成物が良好な貯蔵安定性を有することを証明した。したがって、本発明は、以下の式(I)



〔式中、Rは、脂肪族基、環式脂肪族基、複素環式基または芳香族基を含み、かつ少なくとも3個連続したエチレンオキシド基または少なくとも1個のポリヒドロキシカルボン酸残基を含むm価の基

であり、

各基Yは、同一でも異なってもよく、以下の式(II)



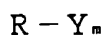
(式中R¹は、アルキル、アルケニル、アラルキル、N-置換カルバミル、フェニル、NO₂、ハロゲンまたは基 -C(O)-O-R² (式中R²は水素またはアルキル基である)) の基であり、

nは1、2または3であり、かつ

mは2以上の整数である〕の水分散性ブロックトポリイソシアネートを提供する。

好ましくは、mは2～6の整数、例えば2、3、4、5または6である。nが2または3である場合、基R¹は同一でも異なってもよい。R-Y_nが2個以上の基 -C(O)OR²を含む場合、基R²は同一であっても異なってもよい。

加えて、本発明は、各々が以下の式



〔式中、Rは、同一であっても異なってもよく、各々が脂肪族基、環式脂肪族基、複素環式基または芳香族基を含むm価の基であり、ただし、5～100当

量% (好ましくは10～100当量%) の基Rは少なくとも3個連続したエチレンオキシド基または少な

くとも1個のポリヒドロキシカルボン酸残基を含み、

各基Yは、同一でも異なってもよく、上記式(II)の基である] の水分散性ブロクトポリイソシアネートの水分散性混合物を提供する。

更なる態様によれば、本発明は、

(a)以下の式(III)



(式中、 R^a は、脂肪族基、環式脂肪族基、複素環式基または芳香族基を含むq個の基であり、かつ

q は3以上の整数である) のポリイソシアネートを、 $-(CH_2CH_2O)_p-$ (式中 p は3以上) である親水性基を有する活性水素含有化合物、またはポリヒドロキシカルボン酸基或いはその誘導体と接触させて、式 $R(NCO)_m$ (式中 R は脂肪族基、環式脂肪族基、複素環式基または芳香族基を含み、かつ少なくとも3個連続したエチレンオキシド基または少なくとも1個のポリヒドロキシカルボン酸残基を含む m 個の基である) の水分散性ポリイソシアネートを形成し、次いで

(b)以下の式(IV)



(式中 R^1 および n は式(I)に関して定義した通りである) のピラゾールで工程(a)で製造した水分散性ポリイソシアネートを封止することによって得られうる水分散性物質を提供する。

物質が水中で分散液を形成し、この分散液が顕微鏡スケールでは均一であるが水中のこの物質の粒子または滴からなる場合、物質は本発明の目的のために水分散性であると考えられる。好ましくは、分散液はコロイドであり、このコロイドでは、例えば、分散した物質の粒子または滴は、ほぼ光の波長、例えば約500 nmの直径を有する。一般的に、この粒子または滴は、多くの分子の凝集体である

が、光学顕微鏡で見るとは小さすぎる。この粒子または滴は、一般的に殆どの濾紙を通過するが、通常、光散乱、沈降および浸透圧によって検出できる。好ましくは、この分散液は、水中でのブロックポリイソシアネートのエマルジョンまたはゾルである。エマルジョンは、一般的には、液体中の液体分散液である。ゾルは、一般的には、液体中の固体分散液である。

アルキル基、アルケニル基またはアラルキル基は、分岐鎖基または直鎖基であってよく、例えば、フッ素、塩素または臭素などのハロゲン、または-OHで置換されていてもよい。アルキル基は、好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルキル基、より好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルキル基、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチルまたはtert-ブチルである。最も好ましくはメチルである。アルケニル基は、好ましくは $C_2 \sim C_6$ のアルケニル基、例えば C_2 、

C_3 、 C_4 、 C_5 または C_6 のアルケニル基である。アラルキル基は、好ましくは、アリール部分として置換または非置換フェニル基を有している。アルキル部分は、一般的には、上述したアルキル基である。

ポリヒドロキシカルボン酸は、2以上のヒドロキシ基と、1以上のカルボン酸基を有する化合物であり、例えばジメチロールプロピオン酸である。

好ましくは、 n は2または3である。

好ましくは、 m は2～6の整数である。より好ましくは、 m は2または3である。

ハロゲンは、例えば、塩素、臭素またはフッ素である。好ましくは、塩素または臭素である。

N-置換カルバミル基は、一般的には、式 $-C(O)NR^3R^4$ (式中 R^3 および R^4 は、同一でも異なってもよく、各々が水素、またはアルキル或いはアルケニル基であり、ただし R^3 および R^4 は両方が水素であることはない) を有する。

一つの態様によれば、式 (I) のブロックポリイソシアネートにおける基Rは、少なくとも3個連続するエチレンオキシド基または少なくとも1個のポリヒドロキシカルボン酸残基を含む。第二の態

様によれば、5～100当量%の基Rが、少なくとも3個連続するエチレンオキシド基または少なくとも1個のポリヒドロキシカルボン酸残基を含む。

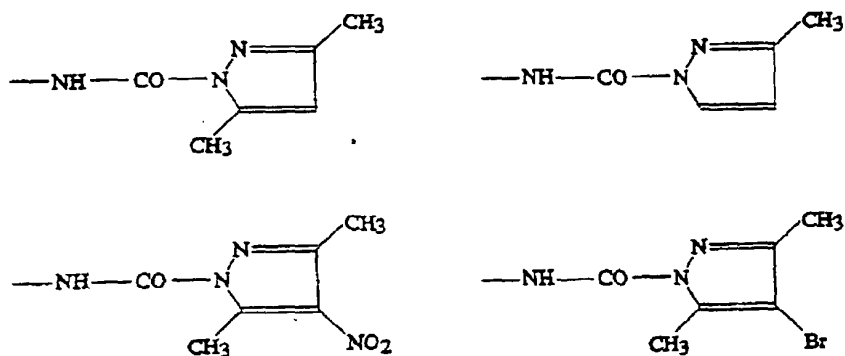
連続するエチレンオキシド基は、互いに直接結合する基である。3個連続するエチレンオキシド基は、 $-(CH_2CH_2O)_3-$ として表すことができる。Rが連続するエチレンオキシド基を含むとき、好ましくは少なくとも5個、例えば7、9または12個連続するエチレンオキシド基を含む。好ましくは、Rは、未ブロックトポリイソシアネートの重量を基準として、0.01重量%～25重量%、より好ましくは0.5重量%～25重量%のエチレンオキシドユニットを含む。Rは、3個連続するエチレンオキシド基と連続しない、または直接結合しない更なるエチレンオキシド基を含んでいてもよい。

Rがポリヒドロキシカルボン酸の残基を含む場合、少なくとも2個の残基、好ましくは少なくとも3個、例えば5、8、12またはより多くのポリヒドロキシカルボン酸残基を含む。好ましくは、未ブロックトポリイソシアネートの重量を基準として、Rは0.01～25重量%、より好ましくは0.5重量%～25重量%のポリヒドロキシカルボン酸残基を含む。

Rは、少なくとも3個連続するエチレンオキシド基とともに、ポリヒドロキシカルボン酸の残基を含んでいてもよい。100重量%未満の基Rが少なくとも1個のポリヒドロキシカルボン酸残基また

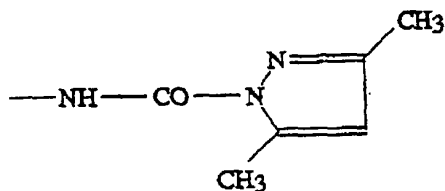
は少なくとも3個連続するエチレンオキシド基を含む場合、好ましくは、少なくとも15重量%、例えば少なくとも、20、30、40、50または60重量%の基Rが少なくとも1個のポリヒドロキシカルボン酸残基または少なくとも3個連続するエチレンオキシド基を含む。ポリヒドロキシカルボン酸が、ジメチルロールプロピオン酸 (DMPA) である場合、イソシアネート/ヒドロキシ基比は、一般的に、当量基準で、0.05～0.7、好ましくは0.2～0.3であり、このようにイソシアネートは過剰となっている。

好ましくは、少なくとも1個のYは、



である。

より好ましくは、少なくとも1個のYは、



である。

本発明は、式 R(NCO)_m のポリイソシアネートを、封止剤と接触させることからなる、水分散性ポリイソシアネートの製造方法を提供する（式中Rおよびmは式(I)のブロックポリイソシアネートについて定義したものである）。好ましくは、得られたブロックポリイソシアネートは、遊離イソシアネート基を含まない。

更に本発明は、

(a)先に定義した式(III)の従来のポリイソシアネートを、 $\text{—(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_p\text{—}$ （式中pは3以上）またはカルボン酸基あるいはその誘導体である親水性基を有する活性水素含有化合物と接触させて、式 R(NCO)_m の水分散性ポリイソシアネートを形成し、次いで(b)先に定義した式(IV)のピラゾールで工程(a)で製造した水分散性ポリイソシアネートを封止することを含む方法を提供する。

本発明で用いられる封止剤は、上述のような式(IV)のピラゾールである。好ましいピラゾールとしては、3,5-ジメチルピラゾール、3-メチルピラゾール、4-ニトロ-3,5-ジメチルピラゾールおよび4-ブromo-3,5-ジメチルピラゾールを例示できる。好ましい封止剤は、3,5-ジメチルピラゾールである。

ブロックされる式 $R(NCO)_n$ のポリイソシアネートは、活性水素を含有する化合物を架橋させるのに好適な、水分散性の有機ポリイソシ

アネートである。好適なポリイソシアネートには、例えば脂環族を含む脂肪族基、芳香族、複素環族、および混合脂肪族芳香族基が含まれる。ポリイソシアネートは、2、3またはそれ以上のイソシアネート基を有する。

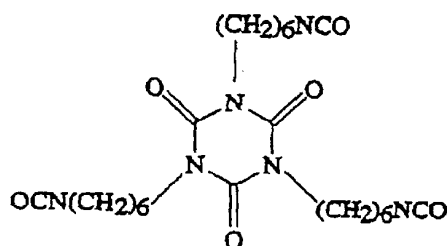
式 $R(NCO)_n$ のポリイソシアネートは、例えば US-4,522,851 に記載されたものから選択されたものであってもよく、あるいは従来のポリイソシアネート、例えばジイソシアネートを、三つ以上連続したエチレンオキシド単位または一つ以上のポリヒドロキシカルボン酸残基を有する化合物と反応させることにより得られるポリイソシアネートプレポリマーであってもよい。

従来のポリイソシアネートは、一般的に、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキレンジイソシアネート、またはその二量体もしくは三量体、またはアリーレンジイソシアネート、またはシクロアルキレンジイソシアネートである。この従来のポリイソシアネートとしては、例えばトルエンジイソシアネート、例えば2,4および2,6-トルエンジイソシアネート、エチレンジイソシアネートおよびそれらの混合物、プロピレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、2,4,4'-トリメチルヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、トリレンまたはナフチレンジイソシアネート、4,4'-メチレン-ビス(フェニルイソ

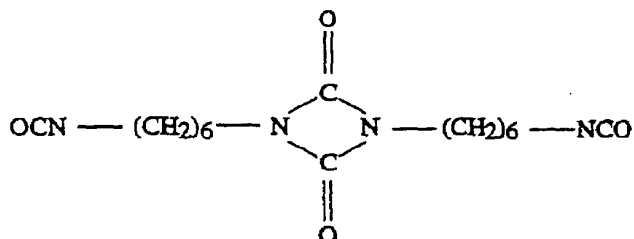
シアネート)、4,4'-エチレン-ビス(フェニルイソシアネート)、 ω, ω' -ジイソシアネート-1,3-ジメチルベンゼン、 ω, ω' -ジイソシアネート-1,4-ジメチルシクロヘキサン、 ω, ω' -ジイソシアネート-1,4-ジメチルベンゼン、 ω, ω' -ジイソシアネート-1,3-ジメチルシクロヘキサン、1-メチル-2,4-ジイソシアネートシクロヘキサン、4,4'-メチレン-ビス(シクロヘキシルイソシアネート)、3-イソシアネート-メチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、酸-ジイソシ

アネート二量体、 ω, ω' -ジイソシアネートジエチルベンゼン、 ω, ω' -ジイソシアネートジメチルトルエン、 ω, ω' -ジイソシアネートジエチルトルエン、フマル酸ビス(2-イソシアネートエチル)エステル、トリフェニルメタントリイソシアネート、1,4-ビス(2-イソシアネートプロプ-2-イル)ベンゼンおよび1,3-ビス(2-イソシアネートプロプ-2-イル)ベンゼンが挙げられる。

特に好ましい従来のポリイソシアネートは、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルキレンジイソシアネート、例えば1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)のビウレット、ウレットジオン(uretdione)またはイソシアヌレート類である。HMDIのイソシアヌレートは、イソシアネート"三量体"であり、以下の構造を有する。



HMDIのウレットジオンは、"二量体"であり、以下の構造を有する。



ポリイソシアネートプレポリマーは、過剰量の従来のポリイソシアネートと活性水素含有化合物、例えば低分子量ポリオールまたはポリアミド、例えば分子量が300以下のもの、または中分子量ポリオールまたはポリアミド、例えば分子量が300~8000のものなどのポリオールまたはポリアミドとの反応により得ることができる。

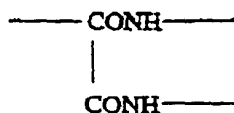
ポリヒドロキシカルボン酸の一以上の残基または三以上連続したエチレンオキシド基に加えて、ポリオールまたはポリアミドは、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、2,

2,4-トリメチル-1,3-ペンタ

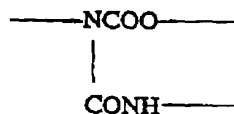
ンジオール、ヘキサメチレングリコール、シクロヘキサンジエタノール、水素化ビスフェノール-A、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、1,2,6-ヘキサントリオール、グリセリン、ソルビトールまたはペンタエリスリトールの一種以上の二量体、三量体または多量体からなることが好ましい。

好ましくは、ポリオールまたはポリアミドは、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールまたはポリエチレングリコールの一以上の残基を、好ましくは得られる未ブロックトポリイソシアネートが0.01～25重量%のエチレンオキシド単位を含有する量で含有する。好ましくは、活性水素含有化合物は、ポリオキシアルキレンアミン、例えば Jeffamine M-1000 である。

上記反応により得られるジ-またはポリ-イソシアネートは、以下の構造のビウレット基



または下記の構造のアロファネート基



を含有してもよい。

ポリイソシアネートは、環状、例えばイソシアヌル酸の誘導体、例えばエステルであってもよい。

ポリイソシアネートのイソシアネート基は、基R中の芳香族核と直接結合していないことが好ましい。

ポリイソシアネート $R(NCO)_n$ およびブロック化剤との間の反応は、発熱性である。反応生成物は、温度が十分に引き上げた場合に解離するため、反応混合物の温度を低く、好ましくは80℃以下に保つために冷却することが要求されるであ

ろう。得られるブロックトポリイソシアネートは回収され、単離または精製することができる。

本発明はさらに、ここで定義したような一種以上のブロックトイソシアネートの水性分散物を提供する。驚くことに、この水性分散物は、少なくとも四ヶ月間、室温にて保存安定である一方で、比較的低温度で解離する。

これらの分散物は、40℃で、二、三週間から二、三ヶ月間まで保存安定であることが見出されてきた。これは、使用者に暖かい気候において低いアンブロッック化温度の利用を可能にする一方で、適当な保存安定性を維持するため、有意な商業上の利益を備えている。

分散物は、例えば水およびブロックトイソシアネートの混合物をかき回したり、または振り回したりすることで形成される。典型的

には、分散物は、アンカースターラーを 250～300rpm で用いて形成される。また、高速の "Greaves" 混合機を用いて生成物を分散させることも可能である。

分散物は、さらに乳化剤、洗剤、着色剤、顔料、樹脂、界面活性剤、触媒または酸化防止剤の少なくとも一つを含有してもよい。分散物は、水およびブロックトイソシアネートのみを含有することが好ましい。一般的に、分散物は、分散物重量に対して、5～95重量%のブロックトポリイソシアネート、好ましくは30～70重量%、より好ましくは35～60重量%のブロックトポリイソシアネートの混合物を含有する。

本発明は、さらに上記で定義したような水性分散物と、少なくとも一つの活性水素含有化合物、例えばアルコール類、アミン類、ポリヒドロキシポリエステル類、ポリヒドロキシポリエーテル類、ポリラクトン類、ヒドロキシポリカーボネート類、ポリチオエーテル類、ポリアセタール類、ポリエーテルエステル類、ポリエステルアミド類およびポリアミド-ポリアミン樹脂、例えば二量化脂肪酸および脂肪族ポリアミドより得られる生成物から選択されるものを含有する水ベースのコーティング組成物を提供する。

この活性水素原子を含有する化合物は、カルボン酸基および水酸基を含有するアクリル樹脂、水分散性ポリエステルまたはポリエーテル樹脂、または三級アミ

ン基を含有するヒドロキシアクリル樹脂、

あるいはこれらの多量体であることが好ましい。

一般的に、コーティング組成物は、組成物の重量に対して、10～90重量%の活性水素原子を含有する化合物を含有している。

典型的には、コーティング組成物は、乳化剤、洗剤、着色剤、顔料、樹脂、界面活性剤、触媒、酸化防止剤、分散助剤、殺カビ剤、粘度調整剤、脱泡剤、流動添加剤または凝集溶剤の少なくとも一つを含有してもよい。

本発明のコーティング組成物は、都合良くは、保存安定なコーティング処方の一成分を提供し、これは一般的に少なくとも四ヶ月、室温、すなわち15～22℃、一般的には16、17または18℃で安定である。

典型的には、本発明に係るコーティング組成物は、以下の割合で各成分を含有する：

<u>成分</u>	<u>重量部</u>
1) 水	8.0
2) 分散助剤	0.3
3) ジメチルアミノエタノール	0.6
4) 殺カビ剤	0.1
5) 二酸化チタン	18.0
6) 粘度調整剤	3.0
7) 脱泡剤	0.3
8) 流動添加剤	0.3
9) アクリルエマルジョン (45%固体)	47.0
10) ブロックトイソシアネート	22.0
11) 凝集溶剤	0.4

本発明のさらなる態様によれば、コーティングは、活性水素を含有する顔料キャリア、顔料、および式Iの化合物の水性分散物を含有するペイント組成物である。

これらのペイントは、通常は顔料キャリアの水性分散物中に分散した顔料を含有する。この顔料キャリアは、活性水素を含有する樹脂であることが好ましく、この樹脂はポリイソシアネートにより架橋連結するものである。このペイントは、活性水素含有基あたり0.5～2のブロックトイソシアネート基を含有することが好ましい。好適な活性水素含有樹脂としては、ポリアミド-ポリアミン樹脂、例えば二量化脂肪酸および脂肪族ポリアミドからの生成物、カルボン酸基含有アクリル樹脂、または三級アミン基含有ヒドロキシアクリル樹脂、およびこれらの多量体が挙げられる。

分散した固体の全濃度は、ペイントが用いられるプロセスに依存することはもちろんである。また、様々な標準的な添加剤、例えば界面活性剤、触媒および酸化防止剤も、取り込ませてもよい。

本発明に係るコーティングは、電気泳動的に、または従来のように、例えば吹付沈着、浸漬、ロールまたは刷毛による塗布、転写式塗布、スクリーン塗装、静電吹付、ドクターブレードまたは電子塗装を用いて、あるいは他の手段によって、塗装する製品に沈着させて、続いて沈着したコーティングを加熱して活性水素を含有する化合物を架橋連結することで硬化させることができる。

電気泳動的沈着プロセスは公知であり、カソードおよびアノードをペイント含有槽と接触させて用いることを包含している。塗装する表面は一方の電極の表面である。電極を介して一般には1～3000ボルトの電圧を印加するときに、ペイントは一方の電極の表面に沈着する。

塗装された製品を槽から取り出し、例えばオープン中でベーキングするなどして焼き付ける。イソシアネート基からブロック化基が分離し、活性水素を含有する化合物と反応する。この結果、コーティングの架橋連結および硬化が生じる。本発明のコーティング組成物は、一般的に、100～180℃、例えば140℃以下、または好ましくは120℃以下の温度で硬化する。

本発明は、さらにここで定義したようなブロックトイソシアネートの水性分散物の、コーティング組成物、例えばペイントとしての用途を提供する。

本発明の水性分散物およびコーティング組成物の他の用途としては、透明コーティング（ペイントと同様であるが不透明顔料がない）および水ベースの織物コーティングおよび布用の架橋剤が挙げられる。低いアンブロック化温度により、水性分散物およびコーティング組成物は、より高い保存温度で溶融または劣化する、相対的に高い熱感受性の基板、例えばプラスチックの塗装に使用できる。水性分散物およびコーティング組成物の好ましい用途は、自動車産業にあり、例えば自動車用のプライマー、ベースコート、トップコートおよびラッカーとして、あるいはその成分として利用できる。

本発明は、さらに成形品にコーティングを塗布すること、およびそれを加熱してコーティングの硬化を達成することを含むコーティング方法を提供する。

本発明を、以下の実施例により説明する。

実施例

実施例 1 ブロックトイソシアネートの水性分散物の製造

以下の反応物を用いた：

	重量%
1) 1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート三量体	30
2) ポリオキシアルキレンアミン (Jeffamine M-1000)	3
3) 3,5-ジメチルピラゾール (ブロック化剤)	16
4) プチルグリコールエーテル (溶剤)	7
5) スルホスクシン酸ナトリウム (Disponil SUS 87)	4
6) 水	40

(1) を反応容器に添加した。(2)をこの反応容器にゆっくりと添加した。イソシアネート含量が20～21モル%に到達するまで、容器を60～70℃まで加熱した。イソシアネート含量がゼロに到達するまで(3)をゆっくりと添加しながら、温度を60～70℃に保った。(4)および(5)を添加し、5分間混合した。水を添加し、高速ミキサーを用いて分散物を形成した。

Jeffamine M-1000 は、HMDI 三量体と反応してポリイソシアネートプレポリマーを形成する活性水素含有化合物である。スルホスクシン酸ナトリウムは、分散

物の粒子サイズを制御することを補助するイオン性界面活性剤である。

実施例2 ブロックトイソシアネートの水性分散物の製造

以下の反応物を用いた：

	重量%
1) 1,6ヘキサメチレンジイソシアネート三量体	26.7
2) n-メチルピロリドン	6.0
3) ジメチルピラゾール	11.3
4) ジメチロールプロピオン酸	1.9
5) DMAMP 80 (Augus Chemie)	2.0
6) 水	52.1

(1)を反応容器に添加した。(2)を添加し、容器を60～70℃まで加熱した。イソシアネート含量が2.8%に到達するまで(3)をゆっくりと添加しながら、温度を60～70℃に保った。(4)を添加し、イソシアネート含量がゼロに到達するまで、反応を継続させた。このバッチを60℃まで冷却し、(5)および(6)を添加した。

実施例3 白色ペイント組成物の製造

成分	重量部
1) 水	8.0
2) 分散助剤 (Dispex 40)	0.3
3) ジメチルアミノエタノール	0.6
4) 殺カビ剤 (Acticide SPX)	0.1
5) 二酸化チタン	18.0
6) 粘度調整剤 (Rheovis CR2)	3.0
7) 脱泡剤 (Foamex 1488)	0.3
8) 流動添加剤 (Aerosol 0775)	0.3
9) アクリルエマルジョン (Xenacryl DP 9B/1283)	
(45%固体)	47.0
10) ブロックトイソシアネート	22.0

11) 凝集溶剤 (Ectrapro EEP)

0.4

成分(1)、(2)、(4)、(5)、(7)、0.06重量部の成分(3)および

1.5重量部の成分(6)を、良好な顔料分散(最大粒子サイズ:Hegmann 5)を達成するために、高剪断作用下で予備混合物に形成した。二酸化チタンをゆっくりと添加し、湿潤を助けた。成分(8)~(11)と、成分(3)および(6)の残りとを添加し、高剪断作用下で10分間混合した。

成分(2)、(4)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)および(11)は、以下の製造元から得た:

2 分散助剤	Dispex 40	Allied Colloids
4 殺カビ剤	Acticide SPX	Thor Industrial Biocides
6 粘度調整剤	Rheovis CR2	Allied Colloids
7 脱泡剤	Foamex 1488	Tego Chemie Service
8 流動添加剤	Aerosol 0775	Cytec Industries
9 アクリルエマルジョン		
	Xenacryl DP 9B/1283	Baxenden Chemicals Ltd.

10 ブロックトイソシアネート

HMDI 三量体の DMPA との反応で得て、3,5-ジメチルピラゾールでブロックした(実施例2を参照)。

11 凝集溶剤 Extrapro EEP Eastman Chemical Ltd.

実施例4コーティング

実施例3の白色ペイント組成物を、様々な基板上に塗装し、120℃で45分間で保存した。得られたコーティングを試験して以下の

結果を得た。

表 1

試 験	結 果	試験方法
不透明度	96%	R+D 方法 22
光沢度 20° 60°	51% 82%	R+D 方法 22
裏面衝撃: 1.8kg 重 (1.0m)	パ ス	ASTM D2794-92 スチールパネル
曲げ試験: シムスチールパネル (3mm) 円筒状マンドレル)	パ ス	BS3900 E1 部
ゴバン目接着性: 基 板 平滑スチール ツヤ消スチール ブリキ板スチール アルミニウム クロム処理アルミニウム	等 級 0 0 0 0 0	BS3900 E8 部 ISO 2409
鉛筆硬度 丸のみ硬度 引っかき硬度	3H 2H	ASTM D3363-92a
280時間後の耐候性 光沢度保持率 スチール基板上の観点	95% 錆なし	ASTM G5388 4時間 UVB @ 60°C 4時間結露 @ 50°C
アセトン耐久性 (ダブルラブ)	>100 単位	標 準

別段述べない場合、基板は標準的なスチール試験パネルであった。

実施例 5 透明塗装処方

成分	重量部
1) Xenacryl DP 9B/1345	54.1
2) 実施例 2 のブロックポリイソシアネート	25.4
3) Tegowet KL 245	0.5
4) Estasol	5.0
5) Ectapro EEP	2.0
6) 水	13.0

方法

(1) および (2) を容器に添加し、よく混合した。(3)、(4)および (5) を添加し、完全に混合した後、(6)を添加した。

供給者

- 1) Xenacryl DP9B/1345

アクリルエマルジョン

Baxeden Chemicals

3) Tegowet KL245

流動添加剤

Tego Chemie

4) Estasol

凝集溶剤

Chemony International

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		Inter. and Application No. PCT/GB 96/02440
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 C08G18/70 C08G18/80		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbol(s)) IPC 5 C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP,A,0 576 952 (BAYER) 5 January 1994 see page 2, line 31 - page 5, line 15; claim 1	1
Y	WO,A,95 006 674 (OLIN) 9 March 1995 see page 3, line 12 - page 8, line 15; claims 1,5	1
A	EP,A,0 500 495 (CIBA-GEIGY) 26 August 1992 see page 3, line 27 - page 6, line 55; claim 1	1
A	WO,A,94 22935 (RHONE-POULENC) 13 October 1994 see page 2, line 1 - page 5, line 19; claim 1	1
	--- -/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
12 December 1996		06 -01- 97
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 2018 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tr. 31 631 ext. n.l. Fax (+31-70) 340-3086		Authorized officer Bourgonje, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter- val Application No
PCT/GB 96/02446

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passage	Relevant to claim No.
A	US,A,4 008 247 (TUCKER) 15 February 1977 see column 2, line 22 - column 14, line 11; claims 1-5 ---	1
A	EP,A,0 159 117 (THE BAXENDEN CHEMICAL) 23 October 1985 cited in the application see the whole document -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/GB 96/02440

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-576952	05-01-94	DE-A- 4221924 CA-A- 2099419 JP-A- 6056953 US-A- 5294665	13-01-94 04-01-94 01-03-94 15-03-94
WO-A-95006674		NONE	
EP-A-500495	26-08-92	CA-A- 2061526 JP-A- 5086164 US-A- 5210169	22-08-92 06-04-93 11-05-93
WO-A-9422935	13-10-94	FR-A- 2703358 FR-A- 2703357 AU-A- 6432494 BR-A- 9406135 EP-A- 0691993	07-10-94 07-10-94 24-10-94 27-02-96 17-01-96
US-A-4008247	15-02-77	US-A- 4101491 US-A- 4113958 US-A- 4190582 US-A- 4189601 US-A- 4191834 US-A- 4191833	18-07-78 12-09-78 26-02-80 19-02-80 04-03-80 04-03-80
EP-A-159117	23-10-85	DE-A- 3587024 US-A- 5352755 US-A- 4976837 US-A- 5246557	11-03-93 04-10-94 11-12-90 21-09-93

フロントページの続き

(72)発明者 スペンサー, リチャード, アラン
英国 ランカシャー ビービー5 2エス
エル, ニア アクリントン, バクセンデ
ン, パラゴン ワークス バクセンデン
ケミカルズ リミテッド